

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 8 月 2 3 日
Date of Application:

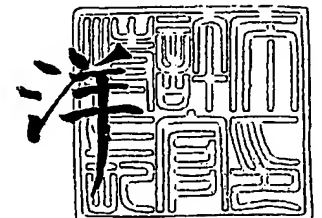
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 4 2 3 1 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 2 4 2 3 1 4]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP101205
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07F 7/04
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
 所内
 【氏名】 田中 康裕
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
 所内
 【氏名】 佐藤 博
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

【A】マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

【B】有機アルミニウム化合物成分、

および【C】 $XSi(OR^1)_3$ （但し、Xはハロゲンであり、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるトリアルコキシハロシランと R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンとの反応混合物成分からなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【請求項 2】

上記トリアルコキシハロシランとジアルキルアミンを重合槽内に添加され混合された反応物を、【C】成分として用いることを特徴とする α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【請求項 3】

請求項 1～2に記載の触媒の存在下に α -オレフィンを重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

【審判名】 明細書

【発明の名称】 α -オレフィンの重合又は共重合用触媒及び α -オレフィンの重合方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -オレフィンの重合又は共重合に用いられる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒及びその触媒を用いた α -オレフィンの重合方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分、周期率表1～3族金属の有機金属化合物、及び電子供与体からなる高活性担持型触媒系が、特開昭57-63310号公報（特許文献1）、特開昭57-63311号公報（特許文献2）、特開昭58-83016号公報（特許文献3）、特開昭59-58010号公報（特許文献4）、特開昭60-44507号公報（特許文献5）などに数多く提案されている。更に、特開昭62-11705号公報（特許文献6）、特開昭63-223008号公報（特許文献7）、特開昭63-259807号公報（特許文献8）、特開平2-84404号公報（特許文献9）、特開平4-202505号公報（特許文献10）、特開平4-370103号公報（特許文献11）などには、電子供与体として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。例えば、特開平2-84404号公報（特許文献12）ではシクロペンチルアルキルジメトキシシランやジシクロペンチルジメトキシシランを電子供与体として用いる方法が開示されているが、この様なケイ素化合物を用いた触媒系では水素レスポンスが必ずしも良くない。また、特開昭63-223008号公報（特許文献13）では水素レスポンスが良好な電子供与体として、ジ n -プロピルジメトキシシランを用いた触媒系が開示されているが、特に立体規則性面において満足しうるものではなく、 α -オレフィン重合体の剛性が高くないという問題があった。

【0003】

特開平9-40714号公報（特許文献14）には脂肪族アミノ置換基有するアルコキシシラン化合物が提案されている。また、特開平8-3215号公報（特許文献15）、特開平8-100019号公報（特許文献16）、特開平8-157519号公報（特許文献17）には、触媒成分として脂肪族アミノ置換基を1個有するアルコキシシランを用いた α -オレフィンの製造法が提案されているが、特に水素レスポンスの面において必ずしも満足できる性能ではなかった。また、特開平8-143620号公報（特許文献18）には、電子供与体として脂肪族アミノ置換基を2個有するジアルコキシシランを用いた α -オレフィンの製造法が提案されているが、重合活性面、立体規則性面において必ずしも満足できる性能ではなかった。

【0004】

特開平8-120021号公報（特許文献19）、特開平8-143621号公報（特許文献20）、特開平8-231663号公報（特許文献21）には環状アミノシラン化合物を用いる方法が開示されているが、これらの具体的に記載されている化合物を触媒成分として使用した場合、立体規則性は高いものの、水素レスポンス面においては必ずしも十分に満足できるものではなかった。

【0005】

前記の電子供与体を用いた担持型触媒系は、性能的に重合活性、立体規則性、水素レスポンスのバランス面において、必ずしも十分に満足できるものではなく、より一層の改良が求められていた。

【0006】

近年、自動車材料、家電材料を中心とした射出成形分野では、製品の薄肉化、軽量化を目的として、高熔融流動性、且つ、高剛性、高耐熱性の α -オレフィン重合体のニーズが高まっている。そのような α -オレフィン重合体を製造するには、重合時に水素レスポンスの高い触媒を用いることが重要である。具体的には、 α -オレフィン重合体の分子量を

調整するために連鎖移動剤として水素を重合系に共存させることが一般的には行われている。特に、 α -オレフィン重合体の熔融流動性を高めるためには、水素により、分子量を低下させる必要がある。 α -オレフィン重合体の熔融流動性の指標としては、一般的にメルトフローレイトが用いられており、 α -オレフィン重合体の分子量が低くなるとメルトフローレイトが高くなるという関係がある。水素レスポンスが低いとは、 α -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めるために重合系内に多量の水素を必要とすることであり、水素レスポンスが高いとは同じメルトフローレイトの α -オレフィン重合体を得る場合に水素レスポンスが低い場合ほどの水素量を必要としない。従って、水素レスポンスが低いと、過剰の量の水素を重合系に導入して α -オレフィン重合体のメルトフローレイトを高めなければならず、生産プロセスにおいて、安全上、耐圧限界のある重合装置では水素分圧が高くなる関係で、重合温度を下げざるを得ず、生産速度ならびに品質に悪影響を及ぼすという問題がある。

また、上記に示した有機ケイ素化合物は、一般にグリニャール試薬などの有機金属化合物を用いて合成されるため、原料試薬が高価である。従って、この方法により合成された有機ケイ素化合物を用いて α -オレフィン重合体を製造することにより、必然的に α -オレフィン重合体自身が高価になり、製造コスト面においても問題がある。

【0007】

- 【特許文献1】特開昭57-63310号公報
- 【特許文献2】特開昭57-63311号公報
- 【特許文献3】特開昭58-83016号公報
- 【特許文献4】特開昭59-58010号公報
- 【特許文献5】特開昭60-44507号公報
- 【特許文献6】特開昭62-11705号公報
- 【特許文献7】特開昭63-223008号公報
- 【特許文献8】特開昭63-259807号公報
- 【特許文献9】特開平2-84404号公報
- 【特許文献10】特開平4-202505号公報
- 【特許文献11】特開平4-370103号公報
- 【特許文献12】特開平2-84404号公報
- 【特許文献13】特開昭63-223008号公報
- 【特許文献14】特開平9-40714号公報
- 【特許文献15】特開平8-3215号公報
- 【特許文献16】特開平8-100019号公報
- 【特許文献17】特開平8-157519号公報
- 【特許文献18】特開平8-143620号公報
- 【特許文献19】特開平8-120021号公報
- 【特許文献20】特開平8-143621号公報
- 【特許文献21】特開平8-231663号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、熔融流動性が良好で、製造コストの低い α -オレフィン重合体あるいは共重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、[A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

[B] 有機アルミニウム化合物成分、

および [C] $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ (但し、Xはハロゲンであり、 R^1 は炭素数1~4の炭

化水素基である。)で示されるトリアルコキシハロシランと R^2_2NH (但し、 R^2 は炭素数1~4の炭化水素基である。)で示されるジアルキルアミンとの反応混合物成分からなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【0010】

また、本発明は、上記トリアルコキシハロシランとジアルキルアミンを重合槽内に添加され混合された反応物を、[C]成分として用いることを特徴とする α -オレフィンの重合又は共重合用触媒に関する。

【0011】

また、本発明は、上記の触媒の存在下に α -オレフィンを重合又は共重合することの特徴とする α -オレフィンの重合方法に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明における触媒成分は、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、且つ、熔融流動性の良い α -オレフィン重合体を安価に製造することができる。特に、従来の触媒系に比べて、水素レスポンスが大幅に改良されたことにより、生産性を犠牲にすることなく、高剛性、且つ、熔融流動性の良い α -オレフィン重合体を得ることができる。また、本発明の触媒系を用いることにより、ブロック率が10~50wt%のエチレン-プロピレンブロック共重合体や、リアクターメイドTPOの製造も可能である。本発明の触媒成分である有機ケイ素化合物は、従来の高価な有機金属化合物を用いず、また、その触媒成分の合成時における蒸留精製工程が簡略化できるため、製造コストの低い有機ケイ素化合物を合成できる。即ち、本発明の触媒成分を用いれば、 α -オレフィン重合体を安価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明において、成分[A]としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする固体触媒成分を用いる。成分[A]の固体触媒成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、特開昭5-55405号公報、特開昭56-45909号公報、特開昭56-163102号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-115408号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭59-149905号公報、特開昭60-23404号公報、特開昭60-32805号公報、特開昭61-18330号公報、特開昭61-55104号公報、特開昭63-3010号公報、特開平1-315406号公報、特開平2-77413号公報、特開平2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。

【0014】

固体触媒成分[A]の代表的な製造方法として、(1)マグネシウム化合物、電子供与体、ハロゲン化チタン化合物を共粉碎、あるいは溶媒中で分散、溶解により接触させて調製する方法、(2)トルエン等の溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加、反応させて触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0015】

固体触媒成分[A]の調製に使用できるマグネシウム化合物としては、ハロゲン化マグネシウム、ジアルコキシマグネシウムが挙げられる。ハロゲン化マグネシウムとしては具体的に塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、フッ化マグネシウムが挙げられ、特に塩化マグネシウムが好ましい。ジアルコキシマグネシウムとしては具体的に、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジ*n*-プロポキシマグネシウム、ジ*n*-ブトキシマグネシウム、エトキシメトキシマグネシウム、エトキシ*n*-プロポキシマグネシウム、ブトキシエトキシマグネシウム等が挙げられ、特にジエトキシマグネシウム、ジ*n*-ブトキシマグネシウムが好ましい。また、これらのジアルコキシマグネシウムは、金属マグネシウムをハロゲンあるいはハロゲン含有金属化合物の存在下にアルコー

ルと反応させて調製したもののでも良い。前記のジアルコキシマグネシウムは、単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

【0016】

固体触媒成分[A]の調製に用いるジアルコキシマグネシウムの形状としては、顆粒状、粉末状であり、不定形あるいは球形のものを用いることができる。例えば球形のジアルコキシマグネシウムを用いた場合、モルフォロジーが良好で、しかも粒径分布の狭い α -オレフィン単独重合体、あるいは他の α -オレフィンとの共重合体パウダーが得られるため、パウダー流動性が良く、製造時に、ホッパーやライン閉塞等の問題の解消に繋がる。

【0017】

固体触媒成分[A]の調製に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラプロモチタンのテトラハライドチタンや、トリクロロメトキシチタン、トリクロロエトキシチタン、トリクロロプロポキシチタン、トリクロロブトキシチタン、トリプロモメトキシチタン、トリプロモエトキシチタン、トリプロモプロポキシチタン、トリプロモブトキシチタン等のトリハライドアルコキシチタンや、ジクロロジメトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジプロポキシチタン、ジクロロジブトキシチタン等のジハライドジアルコキシチタンや、クロロトリメトキシチタン、クロロトリエトキシチタン、クロロトリプロポキシチタン、クロロトリブトキシチタン等のハライドトリアルコキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタンが好ましい。これらのハロゲン化チタン化合物は単独で使用しても良いし、2種類以上併用しても良い。

【0018】

固体触媒成分[A]の調製に使用する電子供与体としては、ルイス塩基性の化合物であり、好ましくは芳香族ジエステル、好ましくは、オルトフタル酸ジエステルである。オルトフタル酸ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジメチル、オルトフタル酸エチルメチル、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸エチルn-プロピル、オルトフタル酸ジn-プロピル、オルトフタル酸n-ブチルn-プロピル、オルトフタル酸n-ブチルエチル、オルトフタル酸イソブチルエチル、オルトフタル酸ジn-ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジn-ペンチル、オルトフタル酸ジイソペンチル、オルトフタル酸ジn-ヘキシル、オルトフタル酸ビス2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジn-ヘプチル、オルトフタル酸ジn-オクチルなどが挙げられ、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジn-プロピル、オルトフタル酸ジn-ブチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジn-ヘプチル、オルトフタル酸ビス2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジn-オクチルが特に好ましい。これらのオルトフタル酸ジエステルは単独で用いても良いし、2種類以上併用しても良い。

【0019】

また、電子供与体として、特開平3-706号公報、特開平3-62805号公報、特開平4-270705号公報、特開平6-25332号公報に示されているような2個以上のエーテル基を有する化合物も好ましく用いることができる。さらには、電子供与体として、再公表WO00/39171に示されているような炭素数2~8の直鎖状あるいは分岐鎖状アルキル基を有するマレイン酸ジエステルを用いても良い。これらのマレイン酸ジエステルの中では特にマレイン酸ジn-ブチルが好ましい。

【0020】

本発明の有機アルミニウム化合物成分[B]としては、アルキルアルミニウム又はジエチルアルミニウムクロライドの様なアルキルアルミニウムハライドなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましく、具体的にはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウムなどが挙げられる。この中でも特にトリエチルアルミニウムが好ましい。前記有機アルミニウム化合物は単独で使用しても良いが、2種類以上の混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水と

の反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。

【0021】

α -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物成分[B]の使用量は、固体触媒成分[A]のチタンに対するモル比(Al/Ti)で、0.1~2000、好ましくは50~1000である。

【0022】

本発明においては、上記の[A]及び[B]に、成分[C]として、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ (但し、Xはハロゲンであり、 R^1 は炭素数1~4の炭化水素基である。)で示されるトリアルコキシハロシランで示されるテトラハロシランと R^2_2NH (但し、 R^2 は炭素数1~4の炭化水素基である。)で示されるジアルキルアミンとの反応混合物成分を加えた触媒系で α -オレフィンを重合又は共重合する。

【0023】

反応混合物成分は、単離精製することなく用いることができる。例えば、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ と R^2_2NH との反応混合物をろ過せずに、副生成物である $\text{R}^2_2\text{NH}-\text{HCl}$ を含有させたまま重合に用いることができる。

また、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ と R^2_2NH は、重合槽内に添加され混合された反応物を、(C)成分としてもちいてもよい。

【0024】

上記の $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ において、 R^1 は炭素数1~4の炭化水素基であり、炭素数1~4の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。

【0025】

上記の $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ において、Xは、ハロゲンであり、クロルが好ましい。

$\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ の具体例としては、クロルトリエトキシシラン、クロルトリメトキシシラン、クロルトリ*n*-プロポキシシランなどが挙げられる。

【0026】

上記 R^2_2NH において、 R^2 は炭素数1~4の炭化水素基であり、炭素数1~4の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられる。具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基などが挙げられる。特に好ましくはエチル基である。

【0027】

R^2_2NH の具体例としては、ジエチルアミンなどが挙げられる。

【0028】

成分[C]の使用量は成分[B]のアルミニウムに対するモル比(Si/Al)で0.001~10、好ましくは0.005~5、特に好ましくは、0.01~1である。

【0029】

本発明における α -オレフィンの重合法としては、プロパン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触して重合を行う気相重合法、あるいは液化状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法などが採用できる。また、前記重合法において、連続重合、バッチ重合のいずれで行っても良く、重合反応を単段で行っても良いし、上記重合法を組み合わせて多段で行っても良い。

【0030】

上記重合法において、重合圧力は0.1~20MPa、好ましくは0.5~6MPa、重合温度は10~150℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは60~90℃である。重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間である。

【0031】

本発明においては、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ と R^2_2NH との反応混合させた後、有機アルミニウム化合物成分[B]を接触させることが好ましい。

【0032】

また、本発明では、エチレンあるいは α -オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、 α -オレフィンの本重合を行うことが好ましい。予備重合の効果としては、重合活性の向上、重合体の立体規則性の向上、重合体のモルフォロジーの安定化などが挙げられる。あらかじめ触媒固体成分 [A] と有機アルミニウム化合物成分 [B] 及び成分 [C] とを接触処理し、限定された量のエチレンあるいは α -オレフィンを重合することにより予備重合処理固体を調製することができる。また、場合によっては、エチレンあるいは α -オレフィンを重合せずに触媒固体成分 [A] と有機アルミニウム成分 [B] 及び成分 [C] とを接触処理した予備処理固体を調製することができる。

【0033】

本発明の接触処理としては、成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を混合し、通常、0～100℃で0.1～10時間反応する。接触処理した後に、 n -ヘプタンなどの不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、ろ過、分離して、予備重合あるいは本重合の触媒固体成分として用いる。

【0034】

本発明における予備重合は、気相重合法、スラリー重合法、バルク重合法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0035】

予備重合時間は通常、0.1～10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく、触媒残渣が多くなり、また α -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gをこえると、重合活性及び α -オレフィン重合体の結晶性が低下する場合がある。予備重合温度は、0～100℃、好ましくは10～70℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃をこえるような高い温度で予備重合を行う場合は、エチレンあるいは α -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で重合活性が低下したり、得られる α -オレフィン重合体の結晶性が低下したりする。

【0036】

予備重合時の有機アルミニウム化合物成分 [B] の使用量は、通常、触媒固体成分 [A] のチタンに対してAl/Tiモル比で0.5～1000、好ましくは1～100である。成分 [C] 成分の使用量は、通常、成分 [B] のアルミニウムに対してSi/Alモル比で0.01～5、好ましくは0.05～1である。また予備重合時に、必要に応じて水を共存させることができる。

【0037】

本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性、融点及び分子量を有する α -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05～3の範囲である。

【0038】

本発明において、 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-オクテンなどを挙げるができる。本発明ではフィルムのヒートシール温度を下げるため、融点を下げたり、フィルムの透明性を高めるなどの目的で α -オレフィンの重合において他の α -オレフィンと共重合することもできる。

【0039】

また、 α -オレフィン重合体からの成形品の低温衝撃強度を高めるために上記 α -オレフィンの単独重合、あるいは他の α -オレフィンとの共重合の後に、更に2種類以上の α -オレフィンを共重合するいわゆるブロック共重合体の製造も行うことができる。

【0040】

エチレン-プロピレンブロック共重合体を製造する場合においては、具体的には、第1工程でプロピレンの単独重合あるいはエチレンとプロピレンの共重合を行い、引き続いて、第2工程でエチレンとプロピレンを共重合することが好ましい。更に、第1工程、第2工程ともに多段重合を行っても良い。第1工程で得られるポリプロピレンのメルトフローレイトの範囲は0.1~2000、好ましくは30~1000、特に好ましくは100~700である。また、第1工程で得られるポリプロピレンの立体規則性はメソペンダット分率(mmmm)で97.5%以上、好ましくは98.0%以上、特に好ましくは98.2%以上である。第2工程で生成するエチレンとプロピレンの共重合体の割合(ブロック率=(エチレンとプロピレンの共重合体生成量/全ポリマー量)×100)の範囲は1~50wt%、好ましくは5~35wt%である。

【0041】

本発明における触媒系は、水素レスポンスが良好で、重合活性が高く、しかも得られる α -オレフィン重合体の立体規則性が高く、熔融流動性が良い。

【0042】

本発明で得られる α -オレフィン重合体は、立体規則性が高いため、射出成形体の剛性、耐熱性、引張り強度などの機械物性に優れるため、射出成形体の薄肉化に有益である。また、熔融流動性が良いため、射出成型サイクルの短縮、射出成型体のフローマークに代表される成形体の外観不良の解消がはかれる。さらには他の α -オレフィンとのブロック共重合体により耐衝撃性を付与することができ、熔融流動性が良く、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた α -オレフィン重合体を得ることができる。本発明で得られる α -オレフィン重合体は、単独で用いるだけではなく、コンパウンド用材として、他のプラスチック、エラストマーとのブレンド、更にグラスファイバー、タルクなどの無機、有機フィラーの強化剤、その他結晶核剤を混合使用でき、特に限定されないが自動車、家電などの構造材料として優れた性能を発揮できる。

【実施例】

【0043】

以下に本発明の実施例を説明する。但し、本発明は以下の実施例の記載により何ら制限されるものではない。

【0044】

重合活性とは、固体触媒1g当たり、重合時間1時間で得られた α -オレフィン重合体の収量(g)を表す。

【0045】

H. Iとは α -オレフィン重合体を沸騰n-ヘプタンで6時間抽出試験を行った時の割合(不溶分重合体の重量/仕込み重合体の重量×100)を示す。

【0046】

メルトフローレイト(MFR)は、ASTM-D1238に準拠して測定した。230℃、2.16Kgの加重下で10分間の熔融重合体の重量(g)を表す。メルトフローレイトは水素レスポンスの指標として用いた。即ち、同一水素濃度における α -オレフィン重合条件下において、その数値が高ければ水素レスポンスが高く、低ければ水素レスポンスが低いとした。

【0047】

α -オレフィン重合体の立体規則性の指標であるミクロタクティシティーを調べたメソペンタッド分率(mmmm)%は、プロピレン重合体においてMacromolecules 8, 687(1975)に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルのピーク強度比より算出した。¹³C-NMRスペクトルは、日本電子製EX-400の装置を用い、TMSを基準とし、温度130℃、o-ジクロロベンゼン溶媒を用い、スキャン回数を8000回で測定した。

【0048】

実施例1

プロピレンの重合の際に用いた固体触媒成分 [A] は、市販の東邦キャタリスト社製 T H C-J C 型を使用した。Ti 含有量は、1.7 wt % であった。

【0049】

プロピレンの重合は、撹拌機付の内容積 2 L のステンレス製オートクレープを用いて行った。まず、オートクレープ内部を窒素で十分に置換した後、触媒固体成分 [A] の n-ヘプタンスラリーをチタン原子換算で 0.0025 mmol、(C) 成分としてクロロトリエトキシシラン 0.36 mmol、ジエチルアミン 0.72 mmol、及び (B) 成分としてトリエチルアルミニウム 2 mmol を入れ、次いで 0.4 MPa の水素、液化プロピレン 1.2 L を順次導入した。オートクレープ内を 10℃ に冷却し、10 分間予備重合した。引き続き、オートクレープ内を 70℃ に昇温し、更に 70℃ で 1 時間、重合を行った。この時の重合圧力は 3.8 MPa であった。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を 60℃ で 20 時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性は、35,800 g-PP/g-Ct. hr、MFR は 615、H. I は 95.9、メソペンタッド分率 (mmmm) は 97.9 であった。

【0050】

実施例 2

(C) 成分としてクロロトリエトキシシランとジエチルアミンと別途混合した反応混合物をろ過したものを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。重合活性は、41,800 g-PP/g-Ct. hr、MFR は 400、H. I は 96.6、メソペンタッド分率 (mmmm) は 98.5 であった。

【0051】

実施例 3

(C) 成分としてクロロトリエトキシシランとジエチルアミンと別途混合しろ過した反応混合物をそのまま用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。重合活性は、43,400 g-PP/g-Ct. hr、MFR は 444、H. I は 96.2、メソペンタッド分率 (mmmm) は 98.4 であった。

【0052】

比較例 1

(B) 成分としてクロロトリエトキシシランのみを用いとジエチルアミンを用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行った。重合活性は、32,900 g-PP/g-Ct. hr、MFR は 799、H. I は 94.9、メソペンタッド分率 (mmmm) は 97.6 であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、水素レスポンスが高く、重合活性が高く、立体規則性が高く、熔融流動性が良好で、製造コストの低い α -オレフィン重合体あるいは共重合体を提供する。

【解決手段】 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

[B] 有機アルミニウム化合物成分、

および [C] $XSi(OR^1)_3$ (但し、Xはハロゲンであり、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。)で示されるトリアルコキシハロシランと R^2_2NH (但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。)で示されるジアルキルアミンとの反応混合物成分からなる α -オレフィンの重合又は共重合用触媒。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 4 2 3 1 4
受付番号	5 0 4 0 1 4 1 4 4 5 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 8 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 8月23日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 2 4 2 3 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-242314
Filing date: 23 August 2004 (23.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse